

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-038032

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00

A01N 47/44

C08J 3/20

C08K 5/31

(21)Application number : 2000-258161

(71)Applicant : DAIWA KAGAKU KOGYO KK
SK CORP

(22)Date of filing : 26.07.2000

(72)Inventor : SUYAMA TOMIYOSHI
MURAMATSU TAKAHIRO
SON WON SON
JU HON SHIN

(54) THERMOPLASTIC ANTIMICROBIAL MILDEWPROOFING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent antimicrobial mildewproofing agent which does not decompose and, in addition, does not affect the properties of plastics even at the incorporation temperature when incorporated into plastics as the antimicrobial mildewproofing agent for incorporation.

SOLUTION: A polyhexamethylene guanidine salt is directly incorporated into plastics or is made into a master batch which is then incorporated into plastics to impart semipermanent antimicrobial mildewproofness thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-38032

(P2002-38032A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | 4 F 0 7 0 |
| A 0 1 N 47/44 | | A 0 1 N 47/44 | 4 H 0 1 1 |
| C 0 8 J 3/20 | | C 0 8 J 3/20 | Z 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/31 | | C 0 8 K 5/31 | |

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-258161 (P2000-258161)

(22) 出願日 平成12年7月26日 (2000.7.26)

(71) 出願人 000208260

大和化学工業株式会社

大阪府大阪市東淀川区上新庄3丁目1番11号

(71) 出願人 598176488

エス ケー コーポレーション

大韓民国、ソウル 110-110、ヨングロク、ソーリンドン、99

(74) 上記1名の代理人 598031763

立花 一弘

(72) 発明者 陶山 富義

大阪市東淀川区上新庄3丁目1番11号 大和化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性プラスチックの抗菌防カビ組成物

(57) 【要約】

【目的】 プラスチック練り込み用抗菌防カビ剤として練り込み時の温度にも分解せず、しかもプラスチックの物性に全く影響を与えることのない優れた抗菌防カビ剤である。

【構成】 ポリヘキサメチレンジアニジン塩をプラスチックに直接、あるいはマスターバッチとしたものを練り込み、半永久的な抗菌防カビ性を付与するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性プラスチックに抗菌防カビ組成物としてポリヘキサメチレングアニジン塩をプラスチックの溶融時に練り込むことを特徴とする熱可塑性プラスチックの抗菌防カビ組成物。

【請求項2】 熱可塑性プラスチックとして、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂に150～300℃の温度で抗菌防カビ組成物としてポリヘキサメチレングアニジン塩を練り込むことを特徴とする請求項1記載の熱可塑性プラスチックの抗菌防カビ組成物。

【請求項3】 熱可塑性プラスチックの抗菌防カビ組成物としてポリヘキサメチレングアニジン塩を0.01～10.0重量%を溶融時のプラスチックに練り込むことを特徴とする請求項1～2記載の熱可塑性プラスチックの抗菌防カビ組成物。

【請求項4】 ポリヘキサメチレングアニジン塩の塩類は、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機塩の他、有機酸の塩でもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性プラスチックに抗菌防カビ組成物としてポリヘキサメチレングアニジン塩を練り込み、長期間抗菌防カビ効力を持続させる抗菌防カビ組成物に関する。詳しくは、ポリヘキサメチレングアニジン塩をそのまま、あるいはそのマスターバッチを直接熱可塑性プラスチックに練り込み、フィルム、フィラメント、成型物等に半永久的に抗菌防カビ効果を持続させる組成物である。

【0002】

【従来の技術】プラスチックのフィルム、フィラメントや成型物に対する抗菌防カビ剤の処理方法は、抗菌防カビ組成物を直接プラスチックの表面に加工する方法が一般的であった。しかし、このような方法では水洗や表面の摩擦等で薬剤が脱落しやすく、長期間効果を維持することが困難であった。恒久的に抗菌防カビ性を付与する方法として、素材であるプラスチックに練り込むことが考えられる。

【0003】しかしながら、熱可塑性プラスチックに練り込むを行なうことは、抗菌防カビ組成物にプラスチックの加工温度よりも高い耐熱性が必要となる。耐熱性の低い抗菌防カビ組成物を熱可塑性プラスチックに練り込んでしまうと、プラスチックの着色、抗菌防カビ効果の低下、あるいはプラスチックの物性低下等実用に即さない結果となってしまう。このようなことから、熱に対して安定な銀、亜鉛等の金属イオンを含む種々の化合物が応用されているのが従来の方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】プラスチックへの抗菌防カビ加工として、プラスチックの表面加工はプラスチックと薬剤の親和性、浸透性が悪い為、たとえ表面に処理しても長期間の効果を期待することができない。抗菌防カビ剤をプラスチックの加工時に練り込むことは、抗菌防カビ組成物の耐熱性の問題及びプラスチックとの相溶性や物性の変化が障害となってしまうような進展が見られなかった。

【0005】本発明は、以上のような欠点がなくプラスチックに溶融状態で練り込みを行なっても分解、変色あるいはプラスチックに悪影響を与えることが少ない化合物で、しかも抗菌防カビ性に優れた化合物の実用化試験を行ない、十分に効果の見られる化合物の開発を行なった。一般に有機化合物は酸素、紫外線及び熱に対して影響を受けやすい物質が多い。特に熱に対しては特定な化合物を除いて分解、変色するものが多い。

【0006】抗菌防カビ性を有する有機化合物を構造的にみると脂肪族系、芳香族系を問わず窒素、硫黄、ハロゲンを含む化合物や二重結合、三重結合を持った不飽和化合物の他エステル、アルデヒド、フェノール系化合物あるいは複素環式化合物等は物質の差はあるものの酸化、還元の影響を受けやすいものである。本発明は、以上のような欠点の少ない安定した化合物で、しかも抗菌防カビ効果に優れた化合物の発見のために研究を行なった。

【0007】

【課題を解決するための手段】プラスチックを加工する際の溶融状態で抗菌防カビ組成物を練り込むためには、その温度に対する安定性とプラスチックに均一に相溶配合され、しかもその化合物がプラスチックフィルムや成型品の表面に於いて抗菌防カビ効力が発揮されなければならない。ポリヘキサメチレングアニジン塩は優れた抗菌防カビ組成物として使用されている安全性の高く、環境に優しい抗菌防カビ剤である。

【0008】プラスチックは、用途、目的に応じて素材を選択することができる。使用する熱可塑性プラスチックとしては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂等で、それらの成型品、フィルム、繊維製品等に応用することができる。また用途別では、工業用をはじめ家庭用電化製品、キッチンや浴室等の日用雑貨品類、衣料品、天幕、包装用フィルム、農業用フィルム、漁業用の漁網やロープからOA機器、コンピューター関係の精密電化製品のほか各種産業用に広く応用することができる。

【0009】プラスチックに対するポリヘキサメチレングアニジン塩の添加量は、0.05～5.0重量%（以下総て重量%で示す）好ましくは0.1～2.0%をそのままあるいはマスターバッチとして添加する。

【0010】本発明には、この他に他の殺菌剤、防カビ剤、防虫剤、消臭剤及びこれらに対する効力増強剤の使用や着香剤、着色剤、紫外線防止剤、酸化防止剤を併用することができる。また、プラスチックへの練り込みに際して各種可塑剤、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、シリカその他の微粉天然鉱物質等を使用することができる。

【0011】以下、実施例により詳細説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0012】

【実施例】(実験例1) ポリヘキサメチレングアニジン

抗菌試験・・・JIS L-1902 ハロー法による。

供試細菌 *Staphylococcus aureus* ATCC
6538P (黄色ブドウ球菌)
Escherichia coli IFO 3972 (大腸菌)

判定方法 試料の周囲にできた阻止帯のあるものは、あり、無いものは、なし、とする。

【0015】

防カビ試験・・・JIS Z-2911による。

供試カビ *Aspergillus niger* FERM S-1
Penicillium citrinum FERM
S-5
Cladosporium cladosporioides FERM S-8

判定方法 次の表に示す表示方法による。

カビ抵抗性表示 カビの発育

- | | |
|---|--------------------------|
| 3 | 試料に接種したカビの発育が認められない。 |
| 2 | 試料に接種したカビの発育面積が1/3を超えない。 |
| 1 | 試料に接種したカビの発育面積が1/3を超える。 |

(註) この表示方法において、表示3でさらに試料の周囲に阻止帯がある場合には、その阻止帯の大きさをmm数で右側に表示する。

【0016】(実験例2) ポリヘキサメチレングアニジン硫酸塩をポリスチレンペレットに1.0%, 0.5%, 0.3%, 0.1%をそれぞれ添加した後、温度230~250℃にてコンパウンド化した後、プレートを試作した。抗菌防カビ試験結果は、表2に示す。

【0017】(実験例3) ポリヘキサメチレングアニジン酢酸塩を熱可塑性ウレタン樹脂に1.0%, 0.5%, 0.3%, 0.1%をそれぞれ添加した後コンパウンド化し、プレートを試作した。抗菌防カビ試験結果

リン酸塩をポリエチレンペレットに1.0%, 0.5%, 0.3%, 0.1%をそれぞれ添加した後、二軸押し機(PCM30(株)池貝)により温度150~170℃にてコンパウンド化した後、射出成型機(SVH-30-50-P:(株)山城精機製作所)にてプレートを試作した。抗菌防カビ試験結果は、表1に示す。

【0013】抗菌防カビ試験方法

このプレートに対する抗菌防カビ試験は、次に示す方法で行った。

【0014】

は、表3に示す。

【0018】(実験例4) ポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩を塩化ビニル樹脂(DOP 40%)に1.0%, 0.5%, 0.3%, 0.1%をそれぞれ添加した後コンパウンド化し、プレートを試作した。抗菌防カビ試験結果は、表4に示す。

【0019】

【表1】

ポリエチレン樹脂プレートに対する抗菌防カビ試験

| No. | 添加量 (%) | 抗菌試験 | | 防カビ試験 | | |
|-----|---------|--------|---------|-------|-------|--------|
| | | Staph. | E. coli | Asp. | Peni. | Clado. |
| 1 | 1.0 | あり | あり | 3-1 | 3-2 | 3-2 |
| 2 | 0.5 | あり | あり | 3-0 | 3-1 | 3-1 |
| 3 | 0.3 | あり | あり | 3-0 | 3-0 | 3-1 |
| 4 | 0.1 | あり | あり | 3-0 | 3-0 | 3-0 |
| 5 | 未添加 | なし | なし | 1 | 1 | 1 |

【0020】

【表2】

ポリスチレン樹脂プレートに対する抗菌防カビ試験

| No. | 添加量 (%) | 抗菌試験 | | 防カビ試験 | | |
|-----|---------|--------|---------|-------|-------|--------|
| | | Staph. | E. coli | Asp. | Peni. | Clado. |
| 1 | 1.0 | あり | あり | 3-0 | 3-1 | 3-1 |
| 2 | 0.5 | あり | あり | 3-0 | 3-1 | 3-1 |
| 3 | 0.3 | あり | あり | 3-0 | 3-0 | 3-0 |
| 4 | 0.1 | あり | あり | 3-0 | 3-0 | 3-0 |
| 5 | 未添加 | なし | なし | 1 | 1 | 1 |

【0021】

【表3】

熱可塑性ウレタン樹脂プレートに対する抗菌防カビ試験

| No. | 添加量 (%) | 抗菌試験 | | 防カビ試験 | | |
|-----|---------|--------|---------|-------|-------|--------|
| | | Staph. | E. coli | Asp. | Peni. | Clado. |
| 1 | 1.0 | あり | あり | 3-2 | 3-2 | 3-2 |
| 2 | 0.5 | あり | あり | 3-1 | 3-2 | 3-2 |
| 3 | 0.3 | あり | あり | 3-0 | 3-1 | 3-1 |
| 4 | 0.1 | あり | あり | 3-0 | 3-0 | 3-1 |
| 5 | 未添加 | なし | なし | 1 | 1 | 1 |

【0022】

【表4】

塩化ビニル樹脂プレートに対する抗菌防カビ試験

| No. | 添加量 (%) | 抗菌試験 | | 防カビ試験 | | |
|-----|---------|--------|---------|-------|-------|--------|
| | | Staph. | E. coli | Asp. | Peni. | Clado. |
| 1 | 1.0 | あり | あり | 3-3 | 3-4 | 3-4 |
| 2 | 0.5 | あり | あり | 3-2 | 3-3 | 3-3 |
| 3 | 0.3 | あり | あり | 3-1 | 3-3 | 3-3 |
| 4 | 0.1 | あり | あり | 3-0 | 3-1 | 3-2 |
| 5 | 未添加 | なし | なし | 1 | 1 | 1 |

【0023】

【発明の効果】本発明化合物であるポリヘキサメチレングアニジン塩は、プラスチック練り込みを行っても分

解、着色がなく、十分に耐えられる性質を有している。しかも、プラスチックへの着色や物性を全く損なうことなく、半永久的な抗菌防カビ性を付与する組成物として

使用できる優れたものである。しかも低毒性であるので
工業用、OA機器用、家庭用、漁業用、農業用と広く一

般のプラスチック製品の抗菌防カビ組成物として安心して
応用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 村松 高広
東京都江戸川区中央4丁目17番28号 大和
化学工業株式会社内
(72)発明者 ソン ウォン ソン
大韓民国デジョン市ユソング、ジョンミン
ドン462-5 セゾンアパート
(72)発明者 ジュ ホン シン
大韓民国デジョン市ユソング、ジョンミン
ドン462-5 セゾンアパート

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA15 AA18 AA19 AA32
AA47 AA53 AA54 AC45 FA03
FC05
4H011 AA02 AA03 BA01 BB11 BC19
DH02 DH04 DH05
4J002 BB031 BB121 BC031 BD031
BG021 BN151 CF001 CK001
CL001 ER026 FD186